

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PROG:
SS 3 PSTG (1)

4323/447.3

-1-

AN - 82-117622
TI - PRODUCTION OF CARBON FIBER THROUGH VAPOR-PHASE PROCESS
PA - (2000200) SHOWA DENKO KK
IN - ENDO, MORINOBU; KOYAMA; TSUNEO
PN - 82.07.22 J57117622, JP 57-117622
AP - 81.01.14 S1JP-003149, 56-3149
SO - 82.10.27 SECT. C, SECTION NO. 131; VOL. 6, NO. 214, PG. 35.
IC - D01F-009/12
JC - 15.1 (FIBERS--Yarns)
FKW - R052 (FIBERS--Carbon Fibers)
AB - PURPOSE: In a vapor-phase process for making carbon fiber, ultrafine particles of heat-resistant metal or a metal compound are made to stay in the carbon fiber-forming zone, thus producing carbon fiber efficiently in high yield.
CONSTITUTION: For example, a core tube of alumina is set in an electric furnace horizontally. In the meantime, ultrafine particles of heat-resistant metal in Group IVa, Va, VIa or VIII of the periodic table such as Ti, V, Mo or Fe or metal compound such as V(sub 2)O(sub 3), TaC, NiO(sub 3) with particle sized of less than 300 angstroms are suspended in ethanol and the suspension is sprayed on the surface of graphite base plate. The base plate is set in the core tube and a hydrocarbon such as benzene of 1-60% in proportion is introduced together with a carrier gas such as hydrogen into the core tube, further the tube is heated up to 950-1,300 Deg. C to form carbon fiber. Finally, the inside of the core tube is replaced with nitrogen gas, cooled, then the carbon fiber is taken out.

SS 4 /C?
ISFR:

⑫ Int. Cl.
D 01 F 9/12

識別記号

庁内整理番号
7195-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 気相法による炭素繊維の製造法

⑮ 特 願 昭56-3149

⑯ 出 願 昭56(1981)1月14日

⑰ 発 明 者 遠藤守信

須坂市北原町615

⑱ 発 明 者 小山恒夫

長野市真島町梵天974

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

気相法による炭素繊維の製造法、

2. 特許請求の範囲

(1) 気相法による炭素繊維の製造法において、炭素繊維の生成領域に粒径が300Å以下の超微粒子状の耐熱性金属あるいは金属化合物を存在させることを特徴とする方法、

(2) 耐熱性金属が周期律表の第4族、第5族、第6族、第8族の元素である特許請求の範囲第1項記載の方法、

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素の熱分解による気相法炭素繊維の製造法に関する。

炭素繊維は有機繊維の炭化により製造される他、気相法によっても製造できることが知られている。特に後者の繊維は結晶欠陥が極めて少なく、そのために引張り強度、弾性率とも前者のそれよりも著しく高いのが特徴である。

気相法炭素繊維の製造法は種々提案されているが、本発明者は先に特定の元素の存在下で製造する方法を提案した(特開昭52-103528)。この方法はF、C、Ni等の微粉末が炭素繊維の生成に寄与することが実験により確認されたものであるが、これらの微粉末が炭素繊維の生成において、如何なる作用機構をもっているかは充分明らかでなかった。その実験においては微粉末は50μm下、あるいは10μm下のものが用いられていた。これらの微粉は広い粒度分布をもつものであり、当然直径数百Å以下のいわゆる超微粒まで含まれていることは言うまでもない。そしてこの微粉を用いた場合、実際に超微粒子が炭素繊維の先端に付着しているのが見られ、これが炭素繊維の生成に関与していることがわかり、既に発表もされている。しかし、これまでの研究では超微粒子が炭素繊維の生成に何等に作用し、これが炭素繊維の収量に対して極めて大きな効果を与えることについては全く説明されていなかった。

本発明は炭素繊維の製造において金属もしくは

その化合物の超微粒子、即ち $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が直径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることを特徴とする。

金属は耐蝕性であることが必要であり、具体的には Ti, Zr 等の周期律表の第 4 族、V, Nb 等の第 5 族、Cr, Mo 等の第 6 族、Mn 等の第 7 族、Fe, Co 等の第 8 族の元素が適し、特に望ましいのは第 5 族、第 8 族元素である。

これらの金属の超微粒子は例えば金属を H_2 、あるいはアルゴン等の雰囲気下で加熱して蒸発させ、これを

凝状に凝縮することによつて多量に得られる。

金属化合物は、炭素繊維の生成がキャリアガスとしての水素ガスの存在下で 1000°C 前後の温度でとり行なわれるので、この雰囲気下において、 H_2 ガスにより還元されて純金属となるものもある。具体的には前記した金属の酸化物、炭化物、その他塩類でもよい。その場合の粒度は還元された金属が直径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるようにする。

炭素繊維は炉芯管内に設けられた基板上に発生

れにアルゴン、窒素ガス等の不活性ガスを 1 部が混合してもよい。混合の場合は H_2 ガスが 30 容積以上とすることが好ましい。金属化合物を用いた場合は炭素繊維の生成条件下において、 H_2 ガスにより還元されて金属となるものもある。

キャリアガスと炭化水素ガスの混合ガス中、炭化水素ガスの含有率は 1~60 容積の範囲が適当である。そしてこの範囲でベンゼン等 C/H の高い炭化水素を用いる場合はキャリアガスを多くし、メタン等 C/H が低いものでは少くすることが好ましい。

加熱温度は一般的には $950\sim1300^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。この範囲で、メタン等低分子の炭化水素の場合は高目の温度、脂肪族高分子及び芳香族炭化水素ではやや低目の温度が最も適する。

気相法炭素繊維の形成は、先ず長さ方向の成長続いて太さ方向の成長が別々に起り、温度、流速等の条件によつて、その主体が変化する。温度をやや低く、例えばベンゼンの場合 $950\sim1050^\circ\text{C}$ では長さ方向の成長がとり行なわれる。即ち、

させるのがスピン法 1 ける適する方法であるので前記の超微粒子はこの基板上に例えばアルコールなどの揮発性の分散液に懸濁させスプレー等により散布し、乾燥して使用する。炭素繊維の超微粒子は各繊維の個所に付くだけであらうから、粒子の散布量は生成する繊維の量に対しては極めてわずかであり、基板上に蒸立した状態で分散していれば充分であり、上記のように粒子をアルコールに懸濁させ、スプレー工程によつて準備することができる。これを特にシーディング (Seeding) と云う。

このシーディングした基板を用いて炭素繊維を製造するには基板を炉芯管内に投入し、これに炭化水素ガスをキャリアガスと共に送り、所定の温度に上げる。炉芯管はコランダム質、石英質等のものが適する。基板は麻糸が最も好ましいが、セラミックス質のものも使用可能である。炭化水素はベンゼン、トルエン、メタン、エタン等多くの炭化水素が使用できる。

キャリアガスには H_2 ガスが用いられるが、こ

太さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細い炭素繊維の形成が主となる。温度がそれ以上では炭素繊維の直径が増加する太さの成長が主にとり行なわれる。またこの繊維形成過程はガスの流速を調整することによつても変えることができる。混合ガスの流速は一般的には $5\sim150\text{ cm/分}$ (炉芯管断面平均) の範囲で用いられるが、炭素繊維の形成はこれよりさらに早い流速で行なうこともできる。

実際の炭素繊維製造において、これを能率的に行なうには一例として以下のような方法がある。

炭素繊維生成炉を二つ直列に設け、その条件は用いる炭化水素によつて多少変るが、ベンゼン等芳香族炭化水素では、初段の炉温度を $950\sim1050^\circ\text{C}$ にし、第二段の炉を $1050\sim1200^\circ\text{C}$ として、初段の炉で炭素繊維を形成させ、これを第二段の炉に徐々に移動させて太さを成長させる。この工程を連続的に行なうことにより能率よく多量の炭素繊維を製造することができる。

炭素繊維の長さ方向の成長は $1\sim10\text{ cm/Hr}$ 程度であるので、目的とする繊維の長さを考慮して

生成過程の保持時間や反応圧を調節すれば殆んど任意にかつ再現性よくコントロールできる。

反応の太さは数百Åから数百μmの範囲まで可能であるが、用途を考慮し、一般的には市販のPAM系炭素繊維と同程度の10μm前後が選定される。

実施例

電気炉内にアルミナ質炉管（内径10mm、長さ100cm）を水平に設置し、その中に第1表の超微粉を散布した黒鉛製基板上をセフトした。基板は巾5cm、長さ30cm、厚さ0.5cmで、超微粉の散布は、これをエチルアルコール中に懸濁させ、スプレーにより行なつた。散布は基板上、ほぼ一様に行ない、その散布超微粉量は約1gであつた。

炉管の1端にはガス導入管、他端には排出管を接続し、ガス導入管にはベンゼン蒸気を10容量を含む水素ガスを毎分1000cc（室温）

温度で180分間保持した。次いで温度を1200℃に昇温し、その温度で60分間保持した。その後ガスを真空に切り替えて炉内しるを取出した。生成した炭素繊維を基板から取り出して秤量した。結果を第1表に示す。（なお、生成量以外の特性はあまり大きな差がないので、代表的なものしか測定してない。）

表 1 表

微 粉 系			生成炭素繊維			
	材 質	粒 度	生成量 (g)	繊維径 平均(μ)	長 さ 平均(μ)	引張り強さ (10^8 dyn/cm ²)
本 発 明	Fe	300Å下	20	10	20	27
	Ni	"	10	10	18	26
	V	"	5	—	—	—
	Nb	"	3	—	—	—
	Ta	"	3	—	—	—
	Ti	"	3	—	—	—
	Mo	"	1	—	—	—
	Fe ₂ O ₃	"	15	—	—	—
	V ₂ O ₅	"	5	—	—	—
	Nb ₂ O ₅	"	2	—	—	—
	Fe ₃ C	"	13	—	—	—
	TaC	"	1	—	—	—
	HNO ₃	"	10	—	—	—
比 較 例	Fe	10μ下	0.3	20	15	26
	Ni	20μ下	0.1	"	15	25
	V ₂ O ₅	10μ下	0.01	—	—	—
	Fe ₃ C	"	0.1	—	—	—

（300Å下とあるのは殆んど大区分が100～300Åの範囲のものである。）

第1表からわかるように粒径が300Å下の超微粉を用いることにより、その収量において著しい効果が見い出され、気相法による炭素繊維の製造法として極めて優位である。

特許出願人 昭和電工株式会社

代 理 人 菊 地 精 一